

· 研究论文 ·

甲氧基丙烯酸酯类新化合物 ZJ1621 的生物活性

胡伟群*, 朱 刚, 陈定花, 陈 杰, 郑韵红

(浙江省化工研究院, 国家南方农药创制中心浙江基地, 杭州 310023)

摘 要: 对国家南方农药创制中心浙江基地合成的甲氧基丙烯酸酯类新化合物 ZJ1621 (2-[2-(5-氰基-2-甲基-苯基氧甲基)-苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯) 进行了温室杀菌活性及田间防效的研究。温室及田间药效试验结果表明: 在 100 mg/L 剂量下, 该化合物能有效防治小麦白粉病、黄瓜白粉病、黄瓜霜霉病等多种植物病害, 防效在 80% 以上。该化合物在植株叶片之间不具有内吸传导性, 但持效期可达 14 d 以上, 在 25~200 mg/L 剂量范围内对试验作物安全。

关键词: ZJ1621; 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂; 生物活性; 杀菌谱

中图分类号: S482.2

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)03-0240-05

Biological Activity of Novel Strobilurin Compound ZJ1621

HU Wei-qun*, ZHU Wei-gang CHEN Ding-hua CHEN Jie ZHENG Yun-hong

(The Research Institute of Zhejiang Chemical Industry, the National Center for Research and Development of Pesticide at Zhejiang Base, Hangzhou 310023, China)

Abstract The antifungal activities of a novel strobilurin compound ZJ1621 (2-[2-(5-cyano-2-methyl-phenyloxy-methyl)-phenyl]-3-methoxyacrylate) were evaluated. The results from both greenhouse tests and field trials showed that 100 mg/L of ZJ1621 exhibited high antifungal activity against *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, *Sphaerotheca fuliginea*, and *Pseudoperonospora cubensis* with the efficacies greater than 80%. The compound did not show systemic translocation in leaves of cucumber, but its duration was more than two weeks. Greenhouse tests and field trials indicated that the ZJ1621 did not show any phytotoxicity to crops tested at 50~200 mg/L.

Key words ZJ1621; strobilurin fungicide; antifungal activity; activity spectrum

甲氧基丙烯酸酯 (strobilurin) 类杀菌剂来源于具有杀菌活性的天然抗生素 strobilurin A, 自 1996 年其首个产品 (啞菌酯) 上市以来, 目前已有 12 个品种商品化或即将商品化^[1]。甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂具有独特的作用机制, 通过抑制细胞色素 b 和 c1 之间的电子传递而阻止细胞 ATP 的合成, 从而抑制其线粒体呼吸而发挥抑菌作用。因此, 这

类药剂被归为 QoIs (Quinone outside Inhibitors) 杀菌剂。QoIs 的不同品种之间存在交互抗性, 但与其他类型杀菌剂之间无交互抗性^[2]。该类药剂具有高效、广谱、低毒等优点, 对几乎所有的子囊菌纲、担子菌纲、卵菌纲和半知菌类病菌引起的病害均有良好的防治效果。目前, 啞菌酯已在超过 400 种作物-病害系统上获准登记使用^[3], 因此该类药

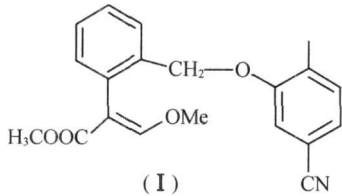
收稿日期: 2007-03-27; 修回日期: 2007-06-18.

作者简介: * 胡伟群 (1972-), 女, 通讯作者 (Author for correspondence), 农艺师, 在职硕士研究生, 主要从事新农药创制研究. 联系电话: 0571-85226855 转 3805 E-mail huweiqun@sohu.com

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目. (2004BA308A23-10).

剂已成为国内外众多农药公司开发的热点。

ZJ1621()是国家南方农药创制中心浙江基地近年来创制合成的甲氧基丙烯酸酯类杀菌化合物,目前已申请国家发明专利(申请号:200510060271.7)。它是以前邻甲基苯乙酸为原料,经过酯化、甲酰化、醚化、溴代等反应而得,反应总回收率达 55.8%^[4]。



初步的生物活性研究表明,该化合物对由鞭毛菌 *Mastrigomycotina*、子囊菌 *Ascomycotina*、半知菌 *Deuteromycotina* 等多种病原菌引起的植物病害具有良好的防治效果。其防治黄瓜霜霉病的田间推荐使用剂量为 50~100 mg/L,在发病初期用药,能有效控制病害的发生与危害^[4]。笔者对该化合物的生物活性进行了详细研究,结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 供试药剂

95%的 ZJ1621 原药、对照药剂 96%的啉氧菌酯(*picoxystrobin*)原药和 95.1%的三唑酮(*triazinofen*)原药均由国家南方农药创制中心浙江基地合成所提供,以丙酮为溶剂,分别配制成 10 mg/mL 母液,用于温室生物测定;有效成分质量分数为 5%的 ZJ1621 乳油(EC,溶剂为二甲苯,乳化剂为无水钙盐 500 号和 602 号,国家南方农药创制中心浙江基地合成所提供)和 72%的霜脲氰(*cymoxanil*)可湿性粉剂(WP,美国杜邦公司)用于田间小区试验。

1.2 供试病原菌和作物

小麦白粉病菌 *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*、黄瓜白粉病菌 *Sphaerotheca fuliginea*、黄瓜霜霉病菌 *Pseudoperonospora cubensis*、黄瓜灰霉病菌 *Botrytis cinerea*、黄瓜腐霉病菌 *Pythium aphanidematum*、油菜菌核病菌 *Sclerotinia sclerotiorum*、小麦纹枯病菌 *Rhizoctonia cerealis*、水稻纹枯病菌 *Rhizoctonia solani* 和辣椒疫霉病菌 *Phytophthora capsici* 均来源于国家南方农药创制中心浙江基地生物测试研究所。

供试作物黄瓜(宝扬 5 号)和小麦(扬麦 5 号)种植于浙江基地生物测试研究所温室。

1.3 ZJ1621 的生物活性测定

1.3.1 对黄瓜霜霉病菌的抑菌效果测定 采集新鲜黄瓜霜霉病病叶,用毛笔蘸取无菌水洗下病叶背面霜霉状物,配成孢子囊悬浮液(每毫升含 $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ 个孢子囊)备用。

选择两叶期(摘去生长点)、长势一致的盆栽黄瓜苗,每盆 2 株,用 YW 5.2-A 型微型喷雾器(压力 0.1 MPa)分别将浓度为 100、50、25、12.5、6.25 和 0 mg/L 的 ZJ1621 水溶液均匀喷洒于黄瓜叶片表面。每一浓度设 5 个重复(5 盆苗),以啉氧菌酯为对照,喷药后自然晾干。药剂处理 24 h 后用接种喷雾器(压力 0.1 MPa)将孢子囊悬浮液均匀喷洒于黄瓜叶片上,然后将接种后的黄瓜苗移至人工气候室内(相对湿度 100%,温度 20℃,光暗周期为 14 h/10 h)培养。5 d 后调查发病情况,按病情指数计算相对防效,病害分级标准按创制农药生物活性评价 SOP-黄瓜霜霉病盆栽测定法标准进行^[5]。将防效转换成机率值,根据药剂各浓度对数值及该浓度下相对防效的机率值之间的线性回归分析,计算 EC_{50} 值^[6]。试验重复 3 次。数据用 SAS (Version 8.01, SAS Institute, Cary, NC, USA) 软件进行统计分析,下同。

1.3.2 对黄瓜白粉病菌的抑菌效果测定 用无菌水洗下黄瓜叶片上的新鲜分生孢子,经双层纱布过滤后,制成每毫升含 1.0×10^5 个分生孢子的孢子悬浮液,备用。

选择两叶期、长势一致的盆栽黄瓜苗,按 1.3.1 节的药剂浓度和喷药方法用药,每浓度设 5 个重复。药剂处理 24 h 后接种白粉病菌孢子悬浮液,自然风干 30 min 后移至人工气候室(温度 21~23℃,相对湿度 70%~80%,光暗周期为 14 h/10 h)培养。8 d 后调查发病情况,按文献[5]进行病害分级,计算相对防效及 EC_{50} 值。试验重复 3 次。

1.3.3 对小麦白粉病菌的抑菌效果测定 选择 2~3 叶期、长势一致的盆栽小麦苗(每盆 20 株左右),按 1.3.1 节方法喷药,药剂浓度分别为 50、25、12.5、6.25、3.125 和 0 mg/L,每浓度设 5 个重复,以啉氧菌酯为对照。药剂处理后 24 h,将染病叶片上的新鲜小麦白粉病菌孢子轻轻抖落于小麦苗上进行接种。接种后的麦苗置于 21~23℃、相对湿度 70%~80%、光暗周期为 14 h/10 h 的人工气候室内培养,8 d 后调查发病情况,按文献[5]方

法进行病害分级, 计算相对防效及 EC_{50} 值。试验重复 3 次。

1.4 杀菌谱测定

ZJ1621 处理浓度分别为 1 000 和 500 mg/L, 以清水为对照, 喷药后 24 h 分别以喷雾法接种黄瓜霜霉病菌孢子囊悬浮液和黄瓜白粉病菌分生孢子悬浮液, 以菌丝块接种法接种油菜菌核病菌、黄瓜灰霉病菌、小麦纹枯病菌、水稻纹枯病菌、黄瓜腐霉病菌和辣椒疫霉病菌^[5]。接种后的作物置于人工气候室中培养, 分别待各自的对照充分发病后调查各处理的发病情况, 并按文献[5]方法计算防效, 分析药剂的杀菌谱。试验重复两次。

1.5 内吸传导性试验

将含有 2 片平展叶片的黄瓜苗摘去生长点, 进行下部叶片喷药或植株根部灌根施药(每盆幼苗灌药液 30 mL), 药剂处理浓度分别为 100 和 50 mg/L, 每处理设 10 个重复。药剂处理 24 h 后按 1.3.2 节方法接种黄瓜白粉病菌, 8 d 后分别调查每张叶片的发病情况, 计算防效, 分析药剂的内吸传导性。试验重复 3 次。

1.6 持效期试验

选择 3 叶期、长势一致的盆栽小麦苗进行喷药处理, 药剂浓度为 100 和 50 mg/L, 每处理设 10 个

重复。喷药后 7、15、20 d 按 1.3.3 节方法接种小麦白粉病菌, 8 d 后调查发病情况, 按病情指数计算防效(%), 分析药剂的持效期。试验重复 3 次。

1.7 田间药效试验

2004 年 9 月分别委托上海农业科学院和安徽省马鞍山市植保植检站进行了 ZJ1621 防治黄瓜霜霉病的田间药效试验, 施药浓度分别为 200、100、50 和 25 mg/L (用 5% 乳油配制), 每浓度设 4 个重复, 对照药剂为 72% 的霜脲氰 WP (浓度为 1 152 和 957.6 mg/L), 另设清水为对照。调查方法、病害分级标准及防治效果计算均按国家标准农药田间药效试验准则(一)执行^[7]。

2 结果与分析

2.1 对黄瓜霜霉病菌、黄瓜白粉病菌和小麦白粉病菌的抑菌效果

温室盆栽试验结果(表 1)表明: ZJ1621 对黄瓜霜霉病菌、黄瓜白粉病菌和小麦白粉病菌均具有很好的抑制作用, 对黄瓜霜霉病菌和白粉病菌的效果均显著优于对照药剂啮氧菌酯, 但对小麦白粉病菌的抑制作用低于啮氧菌酯。

表 1 ZJ1621 对黄瓜霜霉病菌、黄瓜白粉病菌和小麦白粉病菌的抑制作用

Table 1 Inhibitory activity of ZJ1621 on *P. cubensis*, *S. fuliginea* and *B. graminis*

| 化合物 Compounds | 有效抑制中浓度 EC_{50} / (mg/L) ^a | | |
|--------------------|---|-------------------------------|------------------------------|
| | 黄瓜霜霉病菌 <i>P. cubensis</i> | 黄瓜白粉病菌 <i>S. fuliginea</i> | 小麦白粉病菌 <i>B. graminis</i> |
| ZJ1621 | 4.73 B ^b | 2.74 B ^b | 6.39 A ^b |
| 啮氧菌酯 Picoxystrobin | 6.42 A | 4.62 A | 1.40 B |

^a表中数据为 3 次试验结果的平均值; ^b同一列中不同字母代表该列中数据差异显著 ($P = 0.05$)。

^a Data in the columns are the average of three duplicated experiments. ^b Values in columns followed by the different letter are significantly different according to the LSD test at $P = 0.05$.

2.2 杀菌谱

温室活体试验结果表明, ZJ1621 能显著抑制黄瓜霜霉病菌和白粉病菌, 对菌核病菌和灰霉病菌有一定的抑制作用, 但对黄瓜腐霉病菌和辣椒疫霉病菌的抑制作用很低(图 1)。

2.3 内吸传导性

在 50 mg/L 处理浓度下, 无论是叶面喷雾还是灌根处理, ZJ1621 及啮氧菌酯对供试二叶期黄瓜苗均未表现出根部吸收和叶片间的横向传导作用, 间接喷药及灌根处理对黄瓜白粉病均无防治效果(表 2), 高浓度(100 mg/L)的 ZJ1621 灌根处理对第一张叶片有一定的防效。表明 ZJ1621 的

吸收传导性较差。

2.4 持效期

在 100 和 50 mg/L 处理浓度下, ZJ1621 处理盆栽小麦苗 20 d 后对小麦白粉病的防效仍超过 85%, 表明该化合物有很好的持效期(表 3)。

2.5 田间防治效果

结果(表 4)表明, 在 100 mg/L 浓度下, 5% ZJ1621 EC 对黄瓜霜霉病的防治效果超过 80%, 与对照药剂 72% 霜脲氰 WP (1 152 mg/L) 相当, 且 ZJ1621 能同时兼治白粉病。该化合物在试验浓度范围(25~200 mg/L)内未观察到对供试黄瓜产生药害。

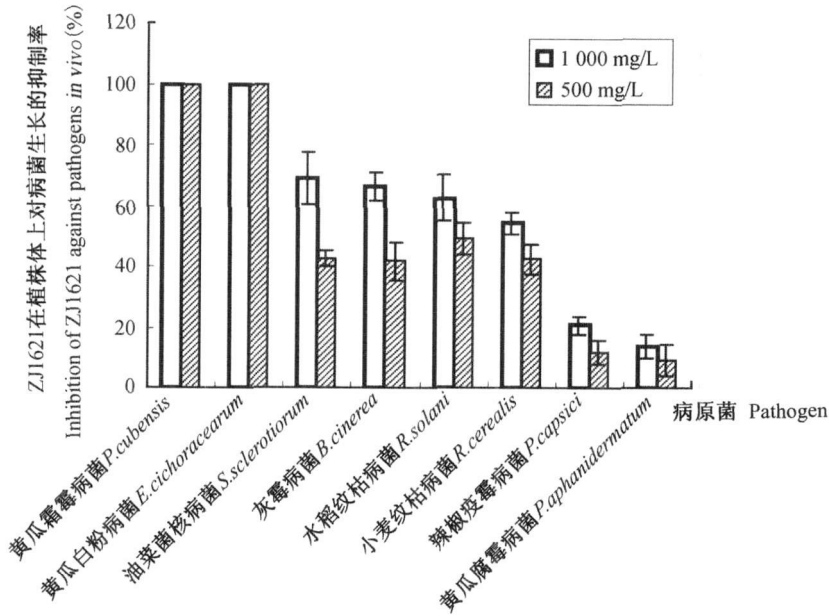


图 1 ZJ1621 在植株体上对不同病菌的抑制效果

Fig 1 Inhibition of ZJ1621 against various pathogens in vivo

注: 图中数据是两次试验结果的平均值, 竖短线表示两次试验的标准差。

Note: Values of each column are the average of two duplicated experiments. Bars in each column denote standard errors.

表 2 ZJ1621 在黄瓜植株中的内吸传导性*

Table 2 Systemic translocation of ZJ1621 in cucumber plants to control powdery mildew of cucumber

| 化合物 Compounds | 浓度 Conc (mg/L) | 喷药叶片上的病害防治效果 | 第一张叶片用药对第二张未喷药 | 灌根处理对第一张叶片 |
|-----------------------|----------------------|--|--|--|
| | | Control efficacy (%) on the 1st leaves when the compound was sprayed on the 1st leaves | 叶片上病害的防治效果 Control efficacy (%) on the 2nd leaves when the compound was sprayed on the 1st leaves | 上病害的防治效果 Control efficacy (%) on the 1st leaves when roots were treated with the compound |
| ZJ1621 | 100 | 100 | 0 | 38.4 |
| | 50 | 95.9 | 0 | 0 |
| 啶氧菌酯 Picoxystrobin | 100 | 100 | 0 | 37.4 |
| | 50 | 100 | 0 | 0 |

* 表中数据是 3 次试验结果的平均值, 3 次重复试验结果差异不显著。表 3 同。

* The values are the average of three duplicated experiments since there were no significant (P = 0.05) difference in the values among the three experiments. The same as in table 3.

表 3 ZJ1621 对小麦白粉病的持效期

Table 3 Duration of ZJ1621 in wheat to control powdery mildew of wheat

| 化合物 Compounds | 浓度 Conc (mg/L) | 防效 Control efficacy (%) | | |
|-----------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | 喷药 7 d 后 7 d after treatment | 喷药 15 d 后 15 d after treatment | 喷药 20 d 后 20 d after treatment |
| ZJ1621 | 100 | 100 | 99.2 | 88.4 |
| | 50 | 100 | 93.5 | 85.2 |
| 啶氧菌酯 Picoxystrobin | 100 | 100 | 97.4 | 82.2 |
| | 50 | 100 | 94.3 | 81.7 |

表 4 田间 ZJ1621对黄瓜霜霉病的防治效果

Table 4 Efficacy of ZJ1621 in controlling cucumber downy mildew in field trials

| 化合物 Compounds | 浓度 Conc (mg a.i./L) | 防效 Control efficacy (%) | |
|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | 上海农科院 SAAS ^a | 马鞍山植保站 PPSM ^b |
| 5% ZJ1621 EC | 200 | 89.02 ^c | 92.51 ^c |
| | 100 | 83.43 | 87.75 |
| | 50 | 75.87 | 86.31 |
| | 25 | 62.26 | 80.56 |
| 72% Cymoxanil WP | 1152 | 87.38 | Not determined |
| | 957.6 | Not determined | 94.01 |

^a SAAS: Shanghai Academy of Agricultural Sciences ^b PPSM: Crop Protection Station at Ma'anshan

^c表中结果是每个处理 4次重复的平均值。The values in the column are the average of four replicates of each treatment

3 结论与讨论

本研究结果表明,甲氧基丙烯酸酯类化合物 ZJ1621对黄瓜霜霉病、黄瓜白粉病和小麦白粉病均具有良好的防治效果,同时可兼治其他病害。与其他甲氧基丙烯酸酯类药剂相似,该化合物具有较长的持效期,但不具有内吸传导性,因此,ZJ1621在病害发生前或发病初期使用防治效果较佳。

目前国外已有白粉病菌、霜霉病菌等对甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂产生抗药性的报道^[8]。国内虽尚未见有关白粉病菌和霜霉病菌对该类药剂产生抗性的报道,但仍建议在使用 ZJ1621时应与其他类型杀菌剂(如三唑类)交替使用,以延缓抗性的产生。目前杀菌剂抗性行动委员会(Fungicide Resistance Action Committee, FRAC)建议甲氧基丙烯酸酯类化合物在禾谷类作物上每季节最多使用两次,在防治瓜类病害时每季节最多只能使用3次,且两次用药之间必须使用两次其他类型杀菌剂,并按推荐剂量使用,不应随意降低使用剂量^[9]。这些措施将有效延缓甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂抗性的产生,保证该类药剂的使用寿命和防治效果。

参考文献:

- [1] HOLLAND D. Are Some Diseases Unlikely to Develop QoI Resistance [J]. Pest Management Science, 2007, 63: 217-218.
- [2] GISHU, SEROTZKI H, COOK A, et al Mechanisms Influencing the Evolution of Resistance to QoI Inhibitor Fungicides [J]. Pest Management Science, 2002, 58: 859-867.
- [3] BARTLETT D W, CLOUGH J M, GODWIN J R, et al The

Strobilurin Fungicides [J]. Pest Management Science, 2002, 58: 649-662.

- [4] HU Weiqun (胡伟群), ZHU Weigang (朱卫刚), CHEN Dinghua (陈定花), et al 创制杀菌剂 ZJ1954和 ZJ1621的生物活性研究 [C]. The Collection of the 6th National Pesticide Research and Development Conference (第六届全国新农药创制学术交流会议论文集), Tianjing (天津), 2005: 363-367.
- [5] The National Center for Research and Development of Pesticide (国家农药创制中心). Standard Operation Procedure (SOP) for Evaluation of the Biological Activity of New Pesticide-Bioassay Methods for Evaluation of Fungicide Activity (SOP创制农药生物活性评价标准操作程序, 杀菌剂生物活性测定方法) [C]. Beijing (北京), 2003: 390-433.
- [6] HAN Xinying (韩秀英), MA Zhiqiang (马志强), LI Hongxia (李红霞), et al 黄瓜霜霉病菌对啞菌酯的敏感基线研究 [J]. Chin J Pestic Sci (农药学报), 2004, 6(2): 76-79.
- [7] Ministry of Agriculture of the People's Republic of China (中华人民共和国农业部). GB/T-17980.54-148-2004. Pesticide-Guidelines for the Field Efficacy Trials () [S]. Beijing (北京): China Standard Press (中国标准出版社), 2004: 107-110.
- [8] QI Zhiqiu (祁之秋), WANG Jianxin (王建新), CHEN Changjun (陈长军), et al 现代杀菌剂抗性研究进展 [J]. Agrom chemicals (农药), 2006, 45(10): 655-659.
- [9] International FRAC QoI Working Group Minutes-2006 [EB/OL]. <http://www.frac.info/frac/index.htm>, Leadbeater Andy, 2006

(Ed. TANG J)